

RICHARD MEIER und FRANZ BÖHLER

DIE REAKTION VON PHENYLLITHIUM
MIT [1.2-DIFLUOR-2-CHLOR-VINYL]-ÄTHYL-ÄTHER

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 19. Juli 1957)

Bei der Einwirkung von Phenyllithium auf Difluorchlorvinyl-äthyl-äther substituiert der Phenylkern ein Fluoratom der CFCl-Gruppe, die sich bei der Spaltung mit KOH als besonders stabil erweist. Die weitere Einwirkung von Phenyllithium ergibt einen stufenweisen Ersatz der Halogenatome unter Bildung des Triphenylvinyl-äthyl-äthers.

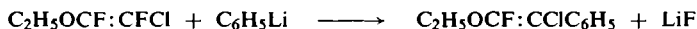
Der [1.2-Difluor-2-chlor-vinyl]-äthyl-äther, der sich leicht aus Trifluorchloräthylen und Alkoholat gewinnen läßt¹⁾, lagert unter milden Bedingungen keinen weiteren Alkohol an. Erst bei erhöhter Temperatur wird er von alkoholischer Kalilauge angegriffen, wobei Fluorchloressigsäure-äthylester und Orthoester entstehen. Es war nun von Interesse, die Reaktionen des energischer wirkenden Phenyllithiums zu untersuchen.

Aus den Ergebnissen, die bei der Verseifung des Vinyläthers erhalten wurden, war zu erwarten, daß das durch den Sauerstoff der Äthergruppe aktivierte Fluoratom abgespalten wird und die CFCl-Gruppe dabei intakt bleibt:



Die oxydative Spaltung dieser Verbindung an der Doppelbindung müßte Benzoesäure-äthylester ergeben.

Das bei der Umsetzung erhaltene Öl lieferte jedoch bei der Oxydation keine Ester sondern ausschließlich Benzoesäure. Dieses Ergebnis ist nur mit einem Angriff auf die CFCl-Gruppe in Einklang zu bringen:



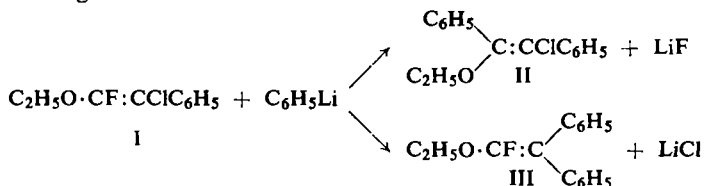
Diese Art des Angriffs von Phenyllithium hatten wir schon beim Difluorchlorstyrol²⁾ festgestellt. Dort wurden allerdings das Fluor und Chlor der CFCl-Gruppe in gleichem Umfang substituiert. Beim Vinyläther fanden wir dagegen keinerlei Anhaltspunkte dafür, daß Chlor durch den Phenylrest ersetzt wird. Für diese Art der Anlagerung sind sicherlich wieder Zwischenkomplexe in der Reaktion verantwortlich zu machen, wie sie in der vorigen Mitteilung schon diskutiert wurden.

Das in der obigen Reaktion entstandene I reagierte mit einem weiteren Molekül Phenyllithium. Die entstandene Substanz erwies sich als eine Mischung von 2 Ver-

¹⁾ R. MEIER und FR. BÖHLER, Chem. Ber. **90**, 2342 [1957].

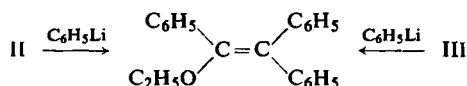
²⁾ R. MEIER und FR. BÖHLER, Chem. Ber. **90**, 2344 [1957], vorstehend.

bindungen, von denen eine Fluor und eine Chlor enthält. Ihre Entstehung läßt sich wie folgt wiedergeben:



Eine Trennung in die beiden analysenreinen Komponenten gelang uns nicht, da nach unseren Beobachtungen die Siedepunkte eng beisammen liegen. Aus der Elementaranalyse konnte errechnet werden, daß beide etwa in gleicher Menge entstanden waren. Damit übereinstimmend fanden wir auch bei der oxydativen Spaltung in gleichen Mengen Benzoesäure und Benzoesäureester aus II, sowie Benzophenon aus III. Bei dieser Reaktion wurden also wieder Fluor und Chlor in gleichem Maße substituiert. Die starke Polarisierung, die von der CFCl-Gruppe ausgeht, ist bei I nicht mehr vorhanden, so daß eine statistische Abspaltung der beiden Halogenatome im Sinne einer Wurtz-Fittigschen Reaktion erfolgt.

Im Gegensatz zu den Versuchen beim Triphenylfluoräthylen konnte bei den Substanzen II und III das letzte Halogenatom leicht durch den Phenylrest ersetzt werden. Das Gemisch beider Verbindungen lieferte dabei den schon von MEISENHEIMER³⁾ dargestellten Triphenylvinyl-äthyl-äther:



Den FARBWERKEN HOECHST danken wir für die großzügige Unterstützung der Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

α-Chlor-β-fluor-β-äthoxy-styrol (I): Zu 51.3 g (0.36 Mol) [1.2-Difluor-2-chlor-vinyl]-äthyl-äther in wenig Diäthyläther ließ man innerhalb 4 Stdn. bei Raumtemperatur unter Rühren eine Lösung von 30.3 g (0.36 Mol) Phenyllithium in 400 ccm Äther zutropfen. Die Lösung trübte sich sofort nach Zugabe der ersten Portion des Phenyllithiums. Die Mischung blieb über Nacht stehen und wurde anschließend durch Zugabe von 100 ccm Wasser zersetzt. Die Hauptmenge des Äthers wurde von einer dicken, gallertartigen Schicht abdekantiert und der Rest vorsichtig abgenutscht. Nach dem Trocknen der vereinigten Ätherauszüge wurde der Äther verdampft und abdestilliert. Die Destillation i. Vak. ergab 38.8 g *α-Chlor-β-fluor-β-äthoxy-styrol* vom Sdp.₁₂ 99–100°, *n*_D²⁰ 1.5196, Ausb. 53.8% d. Th.

C₁₀H₁₀OCIF (200.5) Ber. C 59.85 H 5.02 Cl 17.67 F 9.46

Gef. C 59.62 H 5.09 Cl 17.65 F 9.32

1 g der Verbindung wurde in 10 ccm Eisessig mit 2 g Chrom(VI)-oxyd 2 Stdn. auf 100° erwärmt. Die tiefgrüne Oxydationslösung wurde mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterblieben 0.5 g (83.3% d. Th.) an Benzoesäure, Schmp. und Misch-Schmp. 122° (Wasser).

³⁾ J. MEISENHEIMER, Liebigs Ann. Chem. 456, 126 [1927].

Eine höhere Fraktion und der Rückstand erwiesen sich als die unten beschriebenen weiteren Anlagerungsprodukte.

Addition von Phenyllithium an α -Chlor- β -fluor- β -äthoxy-styrol: 8.3 g (0.099 Mol) *Phenyllithium* in 200 ccm absol. Äther ließ man innerhalb 2 Stdn. bei Raumtemperatur unter Rühren zu 20.5 g (0.1 Mol) α -Chlor- β -fluor- β -äthoxy-styrol in 50 ccm absol. Äther zutropfen. Es entwickelte sich rasch eine Trübung unter schwacher Wärmetönung. Anschließend wurde mit 40 ccm Wasser zersetzt und wie oben aufgearbeitet. Die Destillation ergab 12.6 g einer Mischung von II und III vom Sdp.₁₁ 178–180°. Das Gemisch entfärbte Brom in Tetrachlorkohlenstoff.

Gemisch II und III im Verhältnis 1:1:

Ber. C 76.77 H 6.03 Cl 7.07 F 3.79 Gef. C 77.05 H 6.19 Cl 6.73 F 3.76

2.1 g des Gemisches wurden in 15 ccm Eisessig mit 3 g Chrom(VI)-oxyd 1 Stde. auf 100° erwärmt. Nach Verdünnen mit Wasser wurde die Lösung mehrmals mit Äther extrahiert und der Äther mit verd. Natronlauge ausgezogen. Beim Ansäuern der Natronlauge fielen 0.4 g Benzoesäure vom Schmp. und Misch-Schmp. 122° aus. Die Ätherlösung lieferte als Rückstand 1.2 g öliger Flüssigkeit, die in 3 ccm Alkohol aufgenommen und so lange mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin (in 0.1 *n* HCl) versetzt wurden, bis kein Niederschlag mehr festzustellen war. Das abfiltrierte Benzophenon-2.4-dinitrophenylhydrazon (1.2 g) zeigte aus Alkohol einen Schmp. von 228°. Das Filtrat wurde mehrmals ausgeäthert. Nach Abdestillieren des Äthers blieben 0.5 g Benzoesäure-äthylester zurück, der zur Identifizierung mit Hydrazinhydrat zum Benzoesäure-hydrazid vom Schmp. 113° umgesetzt wurde.

An Oxydationsprodukten wurden erhalten (ber. für das Gemisch II und III im Verhältnis 1:1): *Benzoessäure*: Ber. 0.51 g, gef. 0.4 g (80% d. Th.); *Benzoessäure-äthylester*: Ber. 0.62 g, gef. 0.5 g (81% d. Th.); *Benzophenon*: Ber. 0.76 g, gef. 0.6 g (79% d. Th.).

Triphenylvinyl-äthyl-äther: Zu 8 g des Gemisches aus obigem Versuch ließ man 2.1 g *Phenyllithium* in 100 ccm absol. Äther während 1 Stde. unter Rühren zutropfen. Die Lösung trübte sich alsbald und blieb zur Vervollständigung der Reaktion über Nacht stehen. Nach Zersetzen mit 30 ccm Wasser wurde wie üblich aufgearbeitet. Aus dem Ätherrückstand destillierten bei 175–184°/12 Torr noch 2 g unverändertes Ausgangsmaterial über. Der Rückstand bestand aus 6.8 g (71.6% d. Th.) *Triphenylvinyl-äthyl-äther* vom Schmp. und Misch-Schmp. 132–133°.